

В. А. Петров, Н. В. Аверьянова, М. Р. Гибадуллин,
И. А. Хамматов, К. Р. Каметова, А. Б. Добрынин

ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОФИБРИЛЛЯРНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ РАЗЛИЧНОГО СЫРЬЯ МЕТОДОМ ВЫСОКОИНТЕНСИВНОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Ключевые слова: микрофибриллярная целлюлоза, наноразмерность, гомогенизация, наночастицы, целлюлоза.

Методом высокоинтенсивной механической обработки получена микрофибриллярная целлюлоза из различного сырья – беленая древесная целлюлоза, льняное волокно и хлопковая целлюлоза. С помощью электронной микроскопии проведена оценка геометрических размеров полученных микрофибриллярных целлюлоз.

Keywords: microfibrillated cellulose, nano-sized, homogenization, nanoparticle, cellulose.

The microfibrillated cellulose obtained with using method of high-intensity of machining from different raw materials - bleached wood pulp, flax and crushed cotton cellulose. Using electron microscopy evaluated geometrical dimensions of microfibrillated celluloses.

Введение

Одним из наиболее важных факторов, определяющих развитие большинства отраслей промышленности, является устойчивая сырьевая база. На сегодняшний день целлюлоза является самым распространенным возобновляемым полимером и её использование для получения функциональных композиционных материалов является актуальной задачей [1]. Современные полимерные материалы, в том числе целлюлозные и целлюлозосодержащие, являются сложными гетерогенными (многокомпонентными и многофазными) системами, свойства которых определяются химическим строением компонентов, характером и интенсивностью взаимодействия между ними, а также микро- и макроструктурой материала. Одним из перспективных путей регулирования этих характеристик и, как следствие, направленного изменения свойств целлюлозосодержащих композиционных материалов является использование в качестве модифицирующего компонента наноразмерных элементов структуры целлюлозы - микро и нанофибриллярной целлюлозы. В последние десятилетия в России и за рубежом ведутся интенсивные исследования по получению и изучению свойств микрофибриллярной целлюлозы (МФЦ) из различного сырья (хлопок, мягкая и твердая древесина, свекольный жом, листья конопли и т.д.) и композитов на ее основе [2, 3, 4]. МФЦ представляет собой фибриллированный материал, содержащий различные структурные компоненты (волокна целлюлозы и ее фрагменты, фибриллы и нанофибриллы) [5]. Впервые протяженные микрофибриллярные волокнистые структуры, имеющие диаметр 5-20 нм и длину несколько мкм, были получены Турбаком и др. [6].

В настоящее время существует несколько способов получения МФЦ с использованием механических процессов таких как: гомогенизация при высоком давлении, размалывание/рифайнеры, криотехнология, высоко-интенсивный ультразвуковой метод получения и микрофлюидизация. В целом, эти процессы основаны на высоких скоростях сдви-

га, которые вызывают поперечное расщепление вдоль продольной оси микрофибриллярной структуры целлюлозы, в результате чего получают фибриллы целлюлозы, называемые МФЦ. Поскольку направление и интенсивность протекающих при этом процессов зависит от состава и надмолекулярной структуры исходных целлюлозосодержащих материалов, целью данной работы являлось исследование особенностей процесса получения микрофибриллярной целлюлозы методом интенсивной механической обработки с использованием гомогенизатора высокого давления, из различного сырья, а также исследование структуры МФЦ.

Получение и анализ микрофибриллярных целлюлоз

В качестве исходного материала для получения МФЦ были использованы беленая древесная целлюлоза ГОСТ 9571-89, льняное волокно и хлопковая целлюлоза ГОСТ 595-79.

Предварительное измельчение беленой древесной целлюлозы и льняного волокна проводили на режущей мельнице Pulverisette 15. Скорость вращения ротора составляла 3000 об/мин. Время измельчения составляло 5 минут, использовалось сито с размером ячейки 0,25 мм. Далее готовилась 0,5% суспензия целлюлозы в воде, которая подвергалась дефибрилляции посредством механической обработки в гомогенизаторе высокого давления APV2000-Lab. Принципиальная схема устройства гомогенизатора представлена на рисунке 1.

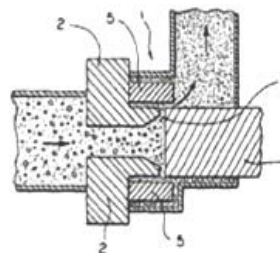


Рис. 1 - Принципиальная схема устройства гомогенизатора высокого давления: 1 - корпус, 2 - регулируемый клапан, 3 - щелевой клапан, 4 - поршень, 5 - компрессионные кольца

В процессе гомогенизации предварительно измельченные волокна целлюлозы, находящиеся под высоким давлением, подаются к выходному или целевому клапану. Поскольку клапан открывается и закрывается очень быстро, волокна подвергаются большому перепаду давления с ударной силой, что приводит к необратимым изменениям в структуре полимера. Такая комбинация сил позволяет получить высокую степень дефибрилляции целлюлозных волокон, обеспечивающей образование МФЦ.

Давление при гомогенизации составляло 110 МПа. Отбор фибриллированной целлюлозы проводился после 10, 20 и 30 циклов гомогенизации. Температура суспензии при этом с каждым проходом увеличивалась в среднем на 2°C. Для анализа геометрических характеристик МФЦ из каждой серии МФЦ были получены пленки, приготовленные методом отлива в чашки Петри и последующем высушивании при комнатной температуре.

Для анализа структуры МФЦ использовали электронные микрофотографии полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi Tabletop Microscope TM-1000 в низковакуумном режиме, при напряжении ускорения 15 кВ и рабочем расстоянии 6 мм.

Известно, что волокна МФЦ, получаемые с помощью процесса гомогенизации в результате разрушения надмолекулярной структуры целлюлозы приобретают способность образовывать гидрогели с очень низким содержанием твердой фазы (> 99% веса составляет вода) /7/. По внешнему виду суспензии МФЦ, полученные из древесной целлюлозы и льняного волокна напоминают гель с небольшим содержанием видимых волокон целлюлозы, в то время как суспензия МФЦ из хлопковой целлюлозы образует взвесь волокон в воде. Стоит заметить, что с увеличением количества проходов через гомогенизатор частицы уменьшаются в размерах, становятся более однородными по диаметру, что подтверждается анализом электронных микрофотографий.

Электронные микрофотографии позволяют оценить геометрические характеристики частиц до и после процесса гомогенизации. На рисунке 2 видно, что МФЦ, выделенная из различного сырья, заметно не отличаются по геометрическим характеристикам и форме частиц. Также можно сказать, что полученные суспензии МФЦ неоднородны. Они состоят из целлюлозных нановолокон и нановолокнистых пучков /4/. Кроме того, суспензии содержат определенное количество более крупных фрагментов волокон и нефибриллированных волокон. Образование более крупных нановолокнистых агрегатов происходит благодаря высокой плотности гидроксильных групп на поверхности нановолокон, взаимодействие которых приводит к агрегации.

В связи с недостаточным разрешением микрофотографий оценить размеры частиц на наномасштабе не удалось. Определенные геометрические размеры МФЦ до и после гомогенизации представлены в таблице 1.

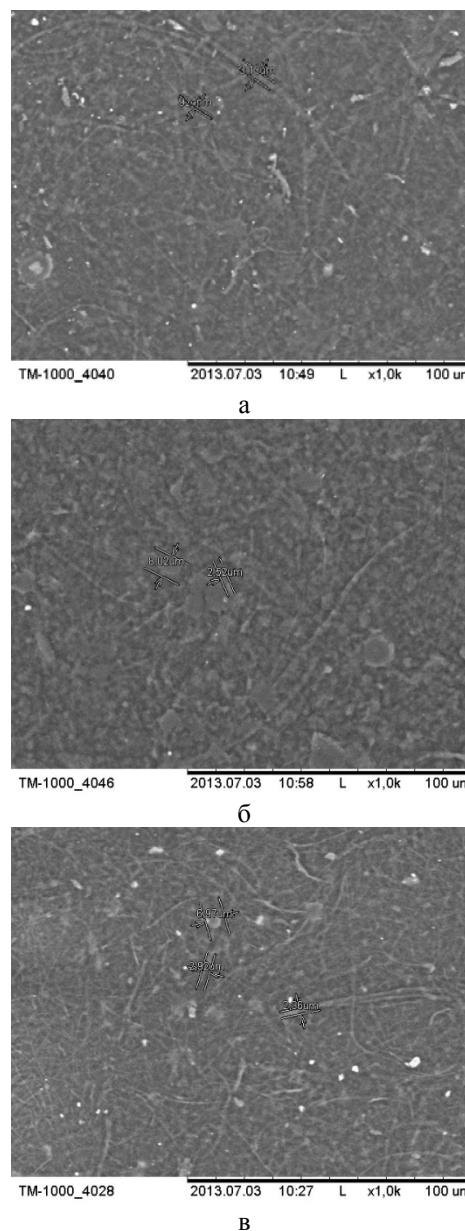


Рис. 2 – Электронные микрофотографии пленок МФЦ а) белой древесной целлюлозы, б) льняного волокна, в) хлопковой целлюлозы

Таблица 1 – Геометрические размеры образцов

Образец	До гомогенизации		После гомогенизации	
	длина, мкм	ширина, мкм	длина, мкм	ширина, мкм
Белая древесная целлюлоза	585	20	46	от 1,03 до 0,57
Льняное волокно	680	21	62	от 1,11 до 0,69
Хлопковая целлюлоза	202	23	28	от 0,97 до 0,52

Из табл. 1 видно, что после гомогенизации происходит существенное уменьшение размеров волокон целлюлозы, как в диаметре, так и по длине.

Выводы

Подобраны технологические параметры работы гомогенизатора для получения микрофибрилярной целлюлозы.

Получена МФЦ из беленой древесной целлюлозы, хлопковой целлюлозы и льняного волокна. С размерами частиц для древесной целлюлозы 46 мкм в длину и от 1,03 до 0,57 мкм в ширину, для льняного волокна длина составляла 62 мкм и ширина от 1,11 до 0,69 мкм, а МФЦ из хлопковой целлюлозы имела длину 28 мкм, ширину от 0,97 до 0,52 мкм.

Показано, что с увеличением количества циклов гомогенизации частицы уменьшаются в размерах, становятся более однородными по диаметру.

Литература

1. Petrov V. A. High_Frequency Low_Temperature Plasma Intensification of Physicochemical Processes during Cellulose Treatment / V. A. Petrov at.al.// Russian Journal of Bioorganic Chemistry. – 2011. - V.37, №7, P. 1–7.
2. Петров В.А. Получение наноцеллюлозы и физико-механические характеристики пленок на её основе / В.А.

Петров, М.Р. Гибадуллин, Н.В. Аверьянова, В.К. Мезиков // Научный журнал «Вестник казанского технологического университета» Казань, 2011. – №14. С. 181

3. Chinga-Carrasco G Micro-structural characterisation of homogeneous and layered MFC nano-composites / Chinga-Carrasco G at.al. //J. Micron. – 2013. –V.44. – P.331-338
4. Исхаков Т.Н. Исследование диэлектрических свойств целлюлозы и наноцеллюлозы методом широкополосной диэлектрической спектроскопии / Т.Н. Исхаков и др. // Научный журнал «Вестник казанского технологического университета» Казань, 2012. – № 16. Т.– 15. С. 12 – 16.
5. Chinga-Carrasco G. Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: the morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view. Nanoscale Res Lett. 2011. – V. 6. P. – 417-428.
6. Turbak A. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential / A. Turbak, F. Snyder, K. Sandberg // J. Appl. Polym. Symp. - 1983. - V.37. - P. 815-827.
7. Paakko M. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels / M. Paakko, and at. al. // Biomacromolecules. - 2007. - V.6. - P. 1934-1941.

© В. А. Петров - д-р техн. наук, проф. каф. химии и технологии высокомолекулярных соединений КНИТУ, ptrv@kstu.ru; Н. В. Аверьянова – асс. той же кафедры; М. Р. Гибадуллин - к.т.н., доцент той же кафедры; И. А. Хамматов - магистрант КНИТУ; К. Р. Каметова – студ. КНИТУ; А. Б. Добрынин - к.х.н., научный сотрудник ИОФХ им.А.Е. Арбузова.